

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-014159

(43)Date of publication of application : 17.01.1995

(51)Int.Cl.

G11B 5/842
 B22F 1/00
 C01G 49/00
 G11B 5/706
 H01F 1/047
 H01F 1/11
 H01F 41/16

(21)Application number : 05-146453

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 17.06.1993

(72)Inventor : GOTO SHIGETO
SASAKI KUNITSUNA

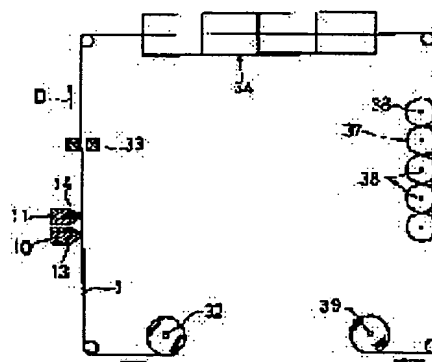
(54) PRODUCTION OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve electromagnetic conversion characteristics, dropout, and reduction of output at a low humidity by adding an abrasive paste and/or carbon black paste to a magnetic coating material to be dispersed and applying this coating material on a supporting body.

CONSTITUTION: An abrasive paste and/or carbon black paste prepared by dispersing an abrasive and/or carbon black in a binder and an org. solvent is added to and dispersed in a magnetic coating material prepared dispersing a magnetic powder in a binder, additives and org. solvent. The obt'd. material is applied on a supporting body to form a magnetic layer. The supporting body is coated by the following process, that is a coating material for an upper layer and a coating material for a lower layer are applied and laminated on a supporting body 1 released from a supply roll 32 by wet-on-wet method using extrusion coaters 10, 11, the coated supporting body is passed through orienting magnets 33

and introduced to a dryer 34 where hot air is blown from nozzles arranged above and under the supporting body for drying. Then the dried supporting body 1 with the coating layers is introduced to a supercalendering device 37 where the body 1 is treated by calendering, and then wound on a winding roll 39.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-14159

(43)公開日 平成7年(1995)1月17日

(51)Int.Cl. ^o	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/842	Z	7303-5D		
B 2 2 F 1/00	X			
C 0 1 G 49/00	A			
G 1 1 B 5/706		7215-5D		

H01F 1/11

L

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

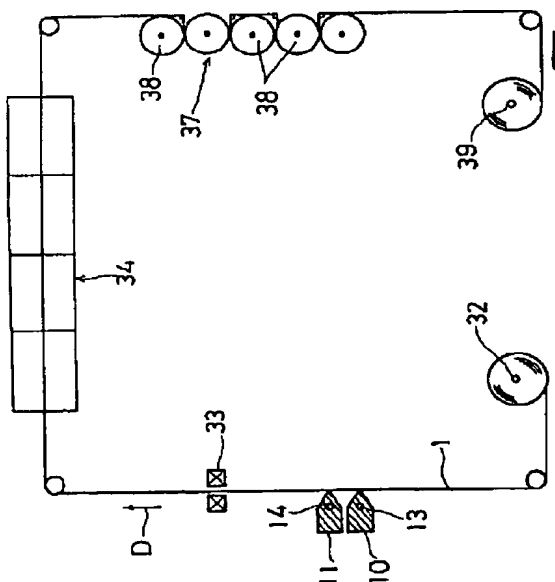
(21)出願番号	特願平5-146453	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成5年(1993)6月17日	(72)発明者	後藤 成人 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72)発明者	佐々木 邦綱 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、電磁変換特性（特にRF出力）、ドロップアウト、低湿下での出力低下が改良された磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

【構成】 磁性粉を結合剤、添加剤、有機溶剤等とともに分散して作成した磁性塗料に、研磨剤及び／又はカーボンブラックを結合剤、有機溶剤等とともに分散して作成した研磨剤ペースト及び／又はカーボンブラックペーストを添加し、再度分散を行なった後、支持体上に塗布して磁性層を設けることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性粉を結合剤、添加剤、有機溶剤等とともに分散して作成した磁性塗料に、研磨剤及び／又はカーボンブラックを結合剤、有機溶剤等とともに分散して作成した研磨剤ペースト及び／又はカーボンブラックペーストを添加し、再度分散を行なった後、支持体上に塗布して磁性層を設けることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項2】 磁性粉がアルミニウムをFeとの重量比でFe:Al=100:0.5~100:20の範囲で含有し、その平均長軸長が0.20μm以下、結晶子サイズが200Å以下である強磁性金属粉末であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁気記録媒体の製造方法に関し、電磁変換特性（特にRF出力）、ドロップアウト、低湿下での出力低下が改良された磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】研磨剤等の固形添加剤を結合剤、有機溶剤等とともに分散して作成した固形添加剤の分散液を、磁性粉末を結合剤樹脂、有機溶剤等とともに混合分散した磁性塗料中に添加混合することで、研磨剤、磁性粉等の分散をそれぞれ最適に行ない、電磁変換特性や、摺動ノイズを向上させる技術が特開平1-320641号に開示されている。また特開平3-83222号、同3-165312号にも、研磨剤、カーボンブラック等を別分散させる技術が開示されている。

【0003】しかしながら、特開平1-320641号においては研磨剤分散液と磁性塗料を単に混合するだけであるため、電磁変換特性（特にRF出力）の向上は十分でなく、又ドロップアウトや低湿下での出力低下等の特性も十分なものとはいえなかった。特に磁性粉として平均長軸長が0.20μm以下の微粒子メタル粉を使用する場合においては十分満足できる結果を得られなかった。

【0004】又特開平3-83222号、同3-165312号に関しては、研磨剤ペーストや、カーボンブラックペーストの添加時期が明確でなく、例えば、研磨剤ペーストを混練時に加えた場合は、RF出力を十分向上させることができなかった。この場合も同様に、特に磁性粉として平均長軸長が0.20μm以下の微粒子メタル粉を使用する場合においては、十分満足できる結果を得られなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電磁変換特性（特にRF出力）、ドロップアウト、低湿下での出力低下が改良された磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下

記構成①または②によって達成される。

【0007】① 磁性粉を結合剤、添加剤、有機溶剤等とともに分散して作成した磁性塗料に、研磨剤及び／又はカーボンブラックを結合剤、有機溶剤等とともに分散して作成した研磨剤ペースト及び／又はカーボンブラックペーストを添加し、再度分散を行なった後、支持体上に塗布して磁性層を設けることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【0008】② 磁性粉がアルミニウムをFeとの重量比でFe:Al=100:0.5~100:20の範囲で含有し、その平均長軸長が0.20μm以下、結晶子サイズが200Å以下である強磁性金属粉末であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体の製造方法。

【0009】以下、本発明について、詳しく説明する。

【0010】前記した課題は、研磨剤及び／又はカーボンブラックを結合剤有機溶剤等とともに分散して作成した研磨剤及び／又はカーボンブラックペーストを、分散が十分になされた磁性塗料に添加混合したのち、再分散（ポストポリッシュ）を行なうことで達成される。

【0011】なお再分散には、サンドミル等の分散機を用いることが好ましい。

【0012】なお本発明の好ましい態様としては、

1) 磁性粉の平均長軸長としては0.20μm以下の強磁性金属粉末を用いる。平均長軸長0.17μm以下であるのが好ましく、0.14μm以下であるのがより好ましい。磁性粉の平均長軸長は、透過型電子顕微鏡を用い、得られた写真から、100個の磁性粉の長軸長を求め、その平均値をとった。又磁性粉の結晶子サイズが200Å以下の強磁性金属粉末を用いる。結晶子サイズとしては、170Å以下であるのが好ましく、140Å以下であるのがより好ましい。結晶子サイズはX線回折法によってFeの(110)回折線の積分幅を用い、Si粉末を基準としたシェラー法によって求めた。

【0013】上記したような微粒子のメタル粉を用いる場合に本発明の効果は顕著となる。

【0014】2) 磁性粉がアルミニウムをFeとの重量比でFe:Al=100:0.5~100:20の範囲で含有するメタル粉であること。より好ましくは、構成元素としてFe、Al及びSmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素を含有するメタル粉を使用する。

【0015】3) 磁性層に用いる磁性塗料を実質、消費電力0.05~0.5kW（強磁性粉末1kg当たり）の負荷で混練する。好ましくは混練槽内の雰囲気中の水分量を1g/m²以下で混練する。

【0016】4) 研磨剤やカーボンブラックを分散する際に用いられる結合剤が、-SO₃M、-OSO₃M、-COOM、-PO(OM')₂、-OPO(OM')₂（但し、Mは水素又はリチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、M'は水素、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金

属又は炭化水素残基)から選ばれる少なくとも1種の極性基を有するポリウレタンを含有する。

【0017】5) 研磨剤の平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下である。

【0018】6) カーボンブラックの平均粒径が 50nm 以下、好ましくは 40nm 以下、より好ましくは 30nm 以下である。

【0019】以下、本発明の磁気記録媒体について詳述する。

【0020】-磁気記録媒体の構成-

(A) 非磁性支持体

前記非磁性支持体を形成する材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースダイアセテート等のセルロース誘導体、ポリアミド、アラミド樹脂、ポリカーボネート等のプラスチックなどを挙げることができる。

【0021】前記非磁性支持体の形態は特に制限はなく、主にテープ状、フィルム状、シート状、カード状、ディスク状、ドラム状などがある。

【0022】非磁性支持体の厚みには特に制限はないが、例えば、フィルム状やシート状の場合は、通常 $2\sim 100\mu\text{m}$ であり、好ましくは $3\sim 50\mu\text{m}$ であり、ディスクやカード状の場合は $30\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 程度、ドラム状の場合はレコーダ等に応じて適宜に選択される。

【0023】なお、この非磁性支持体は単層構造のものであっても多層構造のものであってもよい。また、この非磁性支持体は、例えば、コロナ放電処理等の表面処理を施されたものであってもよい。

【0024】また、非磁性支持体上の上記磁性層が設けられていない面(裏面)には、磁気記録媒体の走行性の向上、帯電防止及び転写防止などを目的として、バックコート層を設けるのが好ましく、また磁性層と非磁性支持体との間には、下引き層を設けることもできる。

【0025】(B) 磁性層

磁性層の厚みは単層構成の場合は、通常 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ であるが、磁性層を含む複数層で構成される場合は、前記最上層磁性層の厚みとしては、 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.02\sim 0.3\mu\text{m}$ である。

【0026】厚みが $0.01\mu\text{m}$ よりも小さいと、記録が十分に成されないことにより、再生時に出力が得られないことがあり、一方、 $0.5\mu\text{m}$ よりも大きいと、膜厚損失により十分な再生出力が得られないことがある。更に構成層の保磁力 H_c は 17000oe 以上が好ましい。

【0027】(B-1) 磁性粉末

本発明においては、磁性層の磁性粉末としては、強磁性酸化鉄粉末、強磁性金属粉末、六方晶板状粉末等を挙げることができる。

【0028】これらの中でも、後述する強磁性金属粉末

を好適に用いることができる。

【0029】前記強磁性酸化鉄粉末としては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、又は、これらの中間酸化鉄で FeO_x ($1.33 < x < 1.5$) で表される化合物や、Coが付加されたもので(コバルト変性) Co-FeO_x ($1.33 < x < 1.5$) で表される化合物等を挙げることができる。

【0030】前記強磁性金属粉末としては、Fe、Coをはじめ、Fe-Al系、Fe-Al-Ni系、Fe-Al-Zn系、Fe-Al-Co系、Fe-Al-Ca系、Fe-Ni系、Fe-Ni-Al系、Fe-Ni-Co系、Fe-Ni-Si-Al-Mn系、Fe-Ni-Si-Al-Zn系、Fe-Al-Si系、Fe-Ni-Zn系、Fe-Ni-Mn系、Fe-Ni-Si系、Fe-Mn-Zn系、Fe-Co-Ni-P系、Ni-Co系、Fe、Ni、Co等を主成分とする金属磁性粉末等の強磁性金属粉末を挙げることができる。これらの中でも、Fe系金属粉が電気的特性に優れる。

【0031】他方、耐蝕性及び分散性の点から見ると、Fe-Al系、Fe-Al-Ca系、Fe-Al-Ni系、Fe-Al-Zn系、Fe-Al-Co系、Fe-Ni-Si-Al-Co系、Fe-Co-Al-Ca系等のFe-Al系強磁性金属粉末が好ましい。

【0032】特に、この発明の目的に好ましい強磁性金属粉末は、鉄を主成分とする金属磁性粉末であり、Al、又は、Al及びCaを、Alについては重量比で $\text{Fe}:\text{Al}=100:0.5\sim 100:20$ 、Caについては重量比で $\text{Fe}:\text{Ca}=100:0.1\sim 100:10$ の範囲で含有するのが望ましい。

【0033】Fe:Alの比率をこのような範囲にすることで耐蝕性が著しく改良され、また $\text{Fe}:\text{Ca}$ の比率をこのような範囲にすることで電磁変換特性を向上させ、ドロップアウトを減少させることができる。

【0034】電磁変換特性の向上やドロップアウトの減少がもたらされる理由は明らかでないが、分散性が向上することによる保磁力の向上や凝集物の減少等が理由として考えられる。

【0035】前記強磁性金属粉末のさらに好ましい態様としては、その構成元素としてFe、Al、及び、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素を含有する。

【0036】この発明における強磁性金属粉末は、その全体組成におけるFe、Al、及び、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素の存在比率が、Fe原子100重量部に対して、Al原子は $2\sim 10$ 重量部であり、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素は $1\sim 8$ 重量部であり、かつ、その表面におけるFe、Al、及び、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素の存在比率が、Fe原子数100に対し

て、Al原子数は70~200であり、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素の原子数は0.5~30であるものが好ましい。

【0037】より好ましくは、強磁性金属粉末が、その構成元素として更にNa及びCaを含有し、その全体組成におけるFe、Al、SmとNaとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素、Na及びCaの存在比率が、Fe原子100重量部に対して、Al原子は2~10重量部であり、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素は1~8重量部であり、Na原子は0.1重量部未満であり、Ca原子は0.1~2重量部であり、かつ、その表面におけるFe、Al、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素、Na及びCaの存在比率が、Fe原子数100に対して、Al原子数は70~200であり、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素の原子数は0.5~30であり、Na原子数は2~30であり、Ca原子数は5~30である。

【0038】更に好ましくは、強磁性金属粉末が、その構成元素として更にCo、Ni及びSiを含有し、その全体組成におけるFe、Co、Ni、Al、Si、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素、Na及びCaの存在比率が、Fe原子100重量部に対して、Co原子は2~20重量部であり、Ni原子は2~20重量部であり、Al原子は2~10重量部であり、Si原子は0.3~5重量部であり、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素の原子数は1~8重量部であり、Na原子は0.1重量部未満であり、Ca原子は0.1~2重量部であり、かつ、その表面におけるFe、Co、Ni、Al、Si、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素、Na及びCaの存在比率が、Fe原子数100に対して、Co原子数は0.1未満であり、Ni原子数は0.1未満であり、Al原子数は70~200であり、Si原子数は20~130であり、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素の原子数は0.5~30であり、Na原子数は2~30であり、Ca原子数は5~30である。

【0039】前記全体組成におけるFe、Co、Ni、Al、Si、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素、Na及びCaの存在比率が、また、前記表面におけるFe、Co、Ni、Al、Si、SmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素、Na及びCaの存在比率が、前記範囲内にある強磁性金属粉末は、1700 Oe以上の高い保磁力(Hc)、120emu/g以上の高い飽和磁化量(σ_s)、及び高い分散性を有するので好ましい。

【0040】また、前記強磁性金属粉末は、磁気特性である飽和磁化量(σ_s)が通常、70emu/g以上であることが好ましい。この飽和磁化量が70emu/g未満であ

ると、電磁変換特性が劣化することがある。また、特に、この強磁性粉末が強磁性金属粉末であるときには、この飽和磁化量が120emu/g以上であることが望ましい。

【0041】上記の磁性粉末は1種でも、あるいは2種以上組合せて用いてもよい。

【0042】該磁性層中に含有される磁性粉末は50~99重量%、好ましくは60~99重量%、特に75~90重量%である。

10 【0043】(B-2) バインダ

磁性層が含有するバインダとしては、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、塩化ビニル系共重合体等の塩化ビニル系樹脂等が代表的なものであり、これらの樹脂は-SO₃M、-OSO₃M、-COOM、-PO(OM¹)、及びスルホベタイン基から選ばれた少なくとも一種の極性基を有する繰返し単位を含むことが好ましい。

【0044】ただし、上記極性基において、Mは水素原子又はNa、K、Li等のアルカリ金属を表わし、またM¹は水素原子、Na、K、Li等のアルカリ原子又はアルキル基を表わす。

【0045】上記極性基は磁性粉末の分散性を向上させる作用があり、各樹脂中の含有率は0.1~8.0モル%であり、好ましくは0.2~6.0モル%である。この含有率が0.1モル%未満であると、磁性粉末の分散性が低下し、また含有率が8.0モル%を超えると、磁性塗料がゲル化し易くなる。なお、前記各樹脂の重量平均分子量は、15,000~50,000の範囲が好ましい。

【0046】バインダの含有量は、強磁性金属粉末100重量部に対して、通常8~25重量部、好ましくは10~20重量部である。

【0047】バインダは一種単独に限らず、二種以上を組合せて用いることができるが、この場合、ポリウレタン及び/又はポリエステルと塩化ビニル系樹脂との比は、重量比で、通常90:10~10:90であり、好ましくは70:30~30:70の範囲である。

【0048】この発明にバインダとして用いられる極性基含有塩化ビニル系共重合体は、例えば、塩化ビニル-ビニルアルコール共重合体など、水酸基を有する共重合体と下記の極性基及び塩素原子を有する化合物との付加反応により合成することができる。

【0049】なお、塩化ビニル系共重合体への極性基の導入技術に関しては、特開昭57-44227号、同58-108052号、同59-8127号、同60-101161号、同60-235814号、同60-238306号、同60-238371号、同62-121923号、同62-146432号、同62-146433号等の公報に記載があり、この発明においてもこれらを利用することができる。

【0050】次に、この発明に用いるポリエステルはポリオールと多塩基酸との反応により得られる。

【0051】なお、他の極性基を導入したポリエステルも公知の方法で合成することができる。

【0052】また、ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートとの反応から得られる。

【0053】ポリオールとしては、一般にポリオールと多塩基酸との反応によって得られるポリエステルポリオールが使用されている。

【0054】従って、極性基を有するポリエステルポリオールを原料として用いれば、極性基を有するポリウレタンを合成することができる。

【0055】なお、ポリウレタンへの極性基導入に関する技術としては、特公昭58-41565号、特開昭57-92422号、同57-92423号、同59-8127号、同59-5423号、同59-5424号、同62-121923号等の公報に記載があり、この発明においてもこれらを利用することができる。

【0056】本発明においては、バインダとして下記の樹脂を全バインダの50重量%以下の使用量で併用することができる。

【0057】その樹脂としては、重量平均分子量が10,000~200,000である、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル系樹脂、尿素ホルムアミド樹脂、各種の合成ゴム系樹脂等が挙げられる。

【0058】（B-3）その他の成分

この発明においては、磁性層の品質の向上を図るため、研磨剤、潤滑剤、耐久性向上剤、分散剤、帯電防止剤及び導電性微粉末などの添加剤をその他の成分として含有させることができる。

【0059】前記研磨剤としては、特開平4-214218号の【0105】に記載の公知の物質を使用することができる。

【0060】この研磨剤の平均粒子径としては、通常0.05~0.4 μ mであり、好ましくは0.05~0.3 μ mであり、特に好ましくは0.05~0.2 μ mである。

【0061】前記研磨剤の磁性層における含有量としては、通常3~20重量部であり、好ましくは5~15重量部であり、特に好ましくは5~10重量部である。

【0062】前記潤滑剤としては、脂肪酸及び/又は脂肪酸エステルを使用することができる。この場合、脂肪酸の添加量は、磁性粉末に対して0.2~10重量%が好ましく、特に好ましくは0.5~5重量%である。添加量が0.2重量%未満であると、走行性が低下し易く、また10重量%を超えると、脂肪酸が磁性層の表面にしみ出したり、出力低下が生じ易くなる。

【0063】また、脂肪酸エステルの添加量も、磁性粉末に対して0.2~10重量%が好ましく、特に好ましくは0.5~5重量%である。その添加量が0.2重量%未満であると、スチル耐久性が劣化し易く、また10重量%を超え

ると、脂肪酸エステルが磁性層の表面にしみ出したり、出力低下が生じ易くなる。

【0064】脂肪酸と脂肪酸エステルとを併用して潤滑効果をより高めたい場合には、脂肪酸と脂肪酸エステルは重量比で10:90~90:10が好ましい。

【0065】脂肪酸としては一塩基酸であっても二塩基酸であってもよく、炭素数は6~30が好ましく、12~22の範囲がより好ましい。

【0066】脂肪酸の具体例としては、特開平4-214218号の【0102】に記載の脂肪酸が挙げられる。

【0067】脂肪酸エステルの具体例としては、特開平4-214218号【0103】に記載の脂肪酸エステルが挙げられる。

【0068】また、上記脂肪酸、脂肪酸エステル以外の潤滑剤としてそれ自体公知の物質を使用することができ、例えばシリコーンオイル、弗化カーボン、脂肪酸アミド、 α -オレフィンオキサライド等を使用することができる。

【0069】前記硬化剤としては、ポリイソシアネートを挙げるのができ、ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）等と活性水素化合物との付加体などの芳香族ポリイソシアネートと、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）等と活性水素化合物との付加体などの脂肪族ポリイソシアネートがある。なお、前記ポリイソシアネートの重量平均分子量は、100~3,000の範囲にあることが望ましい。

【0070】前記分散剤としては、特開平4-214218号【0093】に記載の化合物を挙げるができる。これらの分散剤は、通常、磁性粉末に対して0.5~5重量%の範囲で用いられる。

【0071】前記帯電防止剤としては、特開平4-214218号【0107】に記載の界面活性剤を挙げるができる。上述した帯電防止剤は、通常、バインダに対して0.01~40重量%の範囲で添加される。

【0072】-磁気記録媒体の製造-

この発明の磁気記録媒体は、磁性層の塗設を、下層が湿潤状態にあるときにする所謂ウェット-オン-ウェット方式で塗設するのが好ましい。このウェット-オン-ウェット方式は、公知の重層構造型の磁気記録媒体の製造に使用される方法を適宜に採用することができる。

【0073】例えば、一般的には磁性粉末、バインダ、分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等と溶媒とを混練して高濃度磁性塗料を調製し、次いでこの高濃度磁性塗料を希釈して磁性塗料を調製した後、この磁性塗料を非磁性支持体の表面に塗布する。

【0074】上記溶媒としては、例えば、特開平4-214218号【0119】記載の溶媒を用いることができる。

【0075】磁性層形成成分の混練分散に当たっては、各種の混練分散機を使用することができる。

【0076】この混練分散機としては、例えば、特開平

4-214218号〔0012〕記載のものを挙げることができる。上記混練分散機のうち、0.05~0.5KW（磁性粉末1Kg当たり）の消費電力負荷を提供することのできる混練分散機は、加圧ニーダ、オープンニーダ、連続ニーダ、二本ロールミル、三本ロールミルである。

【0077】非磁性支持体上に、最上層の磁性層と、下層とを塗布するには、具体的には、図3に示すように、まず供給ロール32から繰出した非磁性支持体1に、エクストルージョン方式の押し出しコータ10、11により、上層塗料と下層塗料とをウェットーオンーウェット方式で重層塗布した後、配向用磁石又は垂直配向用磁石33を通過し、乾燥器34に導入し、ここで上下に配したノズルから熱風を吹き付けて乾燥する。次に、乾燥した各塗布層付きの非磁性支持体1をカレンダーロール38の組合せからなるスーパーカレンダー装置37に導き、ここでカレンダー処理した後に、巻き取りロール39に巻き取る。このようにして得られた磁性フィルムを所望幅のテープ状に裁断して、例えば8mmビデオ用磁気記録テープを製造することができる。

【0078】上記の方法において、各塗料は、図示しないインラインミキサを通して押し出しコータ10、11へと供給してもよい。なお、図中、矢印は非磁性支持体の搬送方向を示す。押し出しコータ10、11にはそれぞれ、液溜まり部13、14が設けられ、各コータからの塗料をウェットーオンーウェット方式で重ねる。即ち、下層塗料の塗布直後（未乾燥状態のとき）に上層塗料を重層塗布する。

【0079】前記押し出しコータとしては、図4（a）に示す2基の押し出しコータのほか、同図（b）及び図（c）のような型式の押し出しコータを使用することもできる。これらの中で、図4（c）に示した押し出しコータがこの発明においては好ましい。押し出しコータにより、下層塗料と上層塗料とを共押し出しして重層塗布する。

【0080】上記塗料に配合される溶媒又はこの塗料の塗布時の希釈溶媒としては、特開平4-214218号〔0119〕記載のものが使用できる。これらの各種の溶媒は単独で使用することもできるし、またそれらの二種以上を併用することもできる。

【0081】前記配向用磁石あるいは垂直配向用磁石における磁場は、20~10,000ガウス程度であり、乾燥器による乾燥温度は約30~120℃であり、乾燥時間は約0.1~10分間程度である。

【0082】なお、ウェットーオンーウェット方式では、リバースロールと押し出しコータとの組合せ、グラビアロールと押し出しコータとの組合せなども使用することができる。更にはエアドクターコータ、ブレードコータ、エアナイフコータ、スクイズコータ、含浸コータ、トランスファロールコータ、キスコータ、キャストコータ、スプレイコータ等を組合せることもできる。

【0083】このウェットーオンーウェット方式による重層塗布においては、上層の下に位置する下層が湿潤状態になったままで上層を塗布するので、下層の表面（即ち、上層との境界面）が滑らかになると共に上層の表面性が良好になり、かつ、上下層間の接着性も向上する。この結果、特に高密度記録のために高出力、低ノイズの要求される、例えば磁気テープとしての要求性能を満たしたものとなり、かつ、高耐久性の性能が要求されることに対しても膜剥離をなくし、膜強度が向上し、耐久性が十分となる。また、ウェットーオンーウェット重層塗布方式により、ドロップアウトも低減することができ、信頼性も向上する。

【0084】—表面の平滑化—

この発明においては、次にカレンダーリングにより表面平滑化処理を行うのもよい。

【0085】その後は、必要に応じてバーニッシュ処理又はブレード処理を行なってスリッティングされる。

【0086】表面平滑化処理においては、カレンダー条件として温度、線圧力、C/s（コーティングスピード）等を挙げることができる。

【0087】本発明においては、磁性層の表面粗さ $R_{z(10)}$ を10~18nmとするのが好ましく、12~15nmとするのが一層好ましい。

【0088】本発明に係る表面粗さ $R_{z(10)}$ とは、図2に示すように磁気記録媒体を幅方向Wの中点Pから±2mm（図ではRで示す）の範囲で長手方向Xに基準長だけ垂直に切断したとき、その切断面における断面曲線の平均方向に平行な直線のうち、高さが10番目の山頂を通るものと深さが10番目の谷底を通る2本の直線1、及び1、間の標高差dの値を指すものである。

【0089】上記の $R_{z(10)}$ を測定するには、タリステップ粗さ計（ラング・テイラ・ホブソン社製）を用い、測定条件としては、スタイラスを2.5×0.1μm、針圧を2mg、カット・オフ・フィルタを0.33Hz、測定スピードを2.5μm/sec、基準長を0.5mmとした。なお、粗さ曲線においては0.002μm以内の凹凸はカットしている。

【0090】上記の $R_{z(10)}$ を20nm以下にコントロールするには、例えば前記の製造工程においてカレンダー条件を設定し、磁性層の表面平滑状態をコントロールすればよい。即ち、この表面平滑化処理においては、カレンダー条件として制御する要因としては温度、線圧力、C/S（コーティングスピード）等を挙げることができる。また、その他の要因としては、磁性粉の混練条件、表面処理、磁性層中への添加粒子のサイズや量等がある。

【0091】《磁性金属粉末の諸元測定》

<全体組成>：強磁性金属粉末における全体組成中のFe、Co、Ni、Nd、Si、Al各元素の存在比率については、波長分散型蛍光X線分析装置（WDX）を用いて試料中の各元素の蛍光X線強度を測定した後、フ

ンダメンタルパラメータ法（以下、FP法と称する。）に従い算出して求めた。

【0092】＜表面組成＞強磁性金属粉末の表面における組成中のFe、Co、Ni、Nd、Si、Al各元素の存在比率については、XPS表面分析装置を用いてその値を求めた。

【0093】＜結晶子の大きさ＞X線によってFeの（110）回折線の積分幅を用い、Si粉末を基準としたシェラー法によって求めた。

【0094】本発明においては、通常、上記温度を50～140℃、上記線圧力を50～1000kq/cm、上記C/Sを20～1,000m/分に保持することが好ましい。これらの数値を満足しないと、磁気記録媒体の表面性を良好な状態に保つことが困難になる、あるいは、不可能になること＊

{磁性層塗料}

Fe-Al系強磁性金属粉末

100部

(Fe:Co:Ni:Si:Al:Ca:Nd = 100:6:3:2:4:0.5:3

平均長軸長0.12μm、結晶子サイズ120Å σ_s : 125emu/g)

スルホン酸カリウム基含有塩化ビニル系樹脂

10部

(日本ゼオン(株)製 MR-110)

スルホン酸ナトリウム基含有ポリウレタン樹脂

10部

(東洋紡績(株)製、UR-8700)

ステアリン酸

1部

ブチルステアレート

1部

シクロヘキサノン

100部

メチルエチルケトン

100部

トルエン

100部

{非磁性層塗料}

α -Fe₂O₃

100部

スルホン酸カリウム基含有塩化ビニル系樹脂

12部

(日本ゼオン(株)製 MR-110)

スルホン酸ナトリウム基含有ポリウレタン樹脂

8部

(東洋紡績(株)製、UR-8700)

ステアリン酸

1部

ブチルステアレート

1部

シクロヘキサノン

100部

メチルエチルケトン

100部

トルエン

100部

得られた磁性層塗料及び非磁性層塗料のそれぞれに、下記に記載された成分よりなる研磨剤分散液Aを8部、カーボンブラック分散液Bを5部添加したのち、サンドミルを通してポストポリッシュを行ない、それぞれの分散※

(研磨剤分散液A)

α -Al₂O₃ (平均粒径0.15μm)

100部

SO₃Na含有ポリエステルポリウレタン

20部

シクロヘキサノン

40部

メチルエチルケトン

30部

トルエン

30部

(カーボンブラック分散液B)

＊がある。

【0095】

【実施例】次に実施例によって本発明の構成、効果を具体的に説明する。

【0096】実施例1

以下に示す成分、割合、操作順序は、この発明の範囲から逸脱しない範囲において種々変更することができる。なお、下記の実施例において「部」は全て「重量部」である。

【0097】先づ下記組成を有する磁性層塗料及び非磁性層塗料の各成分を、それぞれニーダ及びサンドミルを用いて混練分散して磁性層塗料及び非磁性層塗料を調製した。

【0098】

40※液を作成した。その後それぞれにポリイソシアネート化合物（コロネートL、日本ポリウレタン工業(株)製）5部を添加した。

【0099】

13	14
カーボンブラック (平均粒径20nm)	100部
SO ₃ Na含有ポリエステルポリウレタン	20部
シクロヘキサノン	40部
メチルエチルケトン	30部
トルエン	30部

次に強磁性金属粉末を含有する上述の磁性層塗料、及び、非磁性粉末を含有する非磁性層塗料を用いて、ウェット-オン-ウェット方式で厚さ10 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、塗膜が未乾燥であるうちに磁場配向処理を行ない、続いて乾燥を施してから、カレンダで表面平滑化処理を行ない、表1に示された磁性層側の構成層を形成した。

*【0100】更に、この磁性層とは反対側の前記ポリエチレンテレフタレートフィルムの面(裏面)に下記の組成を有する塗料を塗布し、この塗膜を乾燥し、前記したカレンダ条件にしたがってカレンダ加工をすることによって、厚さ0.8 μ mのバックコート層を形成し、広幅の原反磁気テープを得た。

* 【0101】	
カーボンブラック (ラベン1035)	40部
硫酸バリウム (平均粒子径300nm)	10部
ニトロセルロース	25部
ポリウレタン系樹脂	25部
(日本ポリウレタン(株)製、N-2301)	
ポリイソシアネート化合物	10部
(日本ポリウレタン(株)製、コロネートL)	
シクロヘキサノン	400部
メチルエチルケトン	250部
トルエン	250部

こうして得られた原反磁気テープをスリットして、8mm幅のビデオ用磁気記録媒体を作成した。この磁気記録媒体につき、以下の評価を行った。その結果を前記表1に併記した。

【0102】〈RF出力〉ソニー社製8mmビデオカメラCCDV-900により7MHzのRF出力を測定し、リファレンスレベルを0dBとして評価した。

【0103】〈ドロップアウト〉ソニー社製8mmビデオカメラCCDV-900を用い、-20dB、15 μ Sでのドロップアウト数を1分間の平均値として求めた。

【0104】〈温度20°C、湿度20%RHでの出力低下〉ソニー社製デッキ(S-550)を用い、全長走行を2パス行なった後でのRF出力低下の値を初期値との比較で求めた。

【0105】実施例2

実施例1と同じ組成のメタル粉で、但し平均長軸長0.14 μ m、結晶子サイズ140Å、 σ_c 128emu/gのものを使用し、た以外は実施例1と同様に行なった。

【0106】実施例3

実施例1において、上層膜厚を0.2 μ mとした以外は実施例1と同様に行なった。

【0107】(比較例1)実施例1において、研磨剤分散液A及びカーボンブラック分散液Bを磁性層塗料及び非磁性塗料の混練時に添加した以外は実施例1と同様に行なった。

【0108】(比較例2)実施例1において、研磨剤分散液A及びカーボンブラック分散液Bを磁性層塗料及び非磁性塗料のニーダーでの混練終了時に添加し、その後

にサンドミルを用いて分散した以外は実施例1と同様に行なった。

【0109】(比較例3)実施例1において、研磨剤分散液A及びカーボンブラック分散液Bを添加後、サンドミルを通してのポストポリッシュを行わなかった以外は実施例1と同様に行なった。

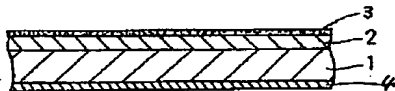
【0110】以上の結果を表1に示す。

【0111】

【表1】

考 備	低湿下出力 低下(dB)	ドロップアウト	RF出力 (dB)	表面粗さ (nm)	下層膜厚 (μ m)	上層膜厚 (μ m)
本発明	-0.4	2	+2.2	13	2.0	0.3
"	-0.3	2	+1.5	14	2.0	0.3
"	-0.4	1	+2.5	13	2.0	0.2
比較	-2.6	15	+0.9	16	2.0	0.3
"	-2.9	17	+0.8	16	2.0	0.3
"	-5.7	33	-0.3	17	2.0	0.3

【図1】



*【0112】表1の結果から、研磨剤分散液A及びカーボンブラック分散液Bを磁性層塗料及び非磁性層塗料の混練時(比較例1)又は、混練終了時(比較例2)に添加した場合や、混練分散終了後に添加しても再分散(ポストポリッシュ)を行なわなかった場合(比較例3)においては、RF出力、ドロップアウト、低湿下での出力低下が実施例にくらべ大きく劣っていることがわかる。

【0113】

【発明の効果】本発明によれば、電磁変換特性(特にRF出力)、ドロップアウト、低湿下での出力低下が改良された磁気記録媒体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の記録媒体の断面図。

【図2】表面粗さ $R_{z(10)}$ の説明図。

【図3】ウェット-オン-ウェット塗布方式による磁性層の重層塗布を説明するための図。

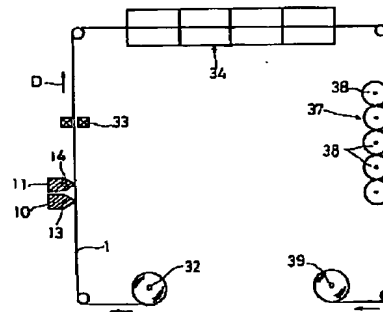
【図4】(a)、(b)及び(c)は、磁性塗料の押し出しコータ例を示す図。

20 【符号の説明】

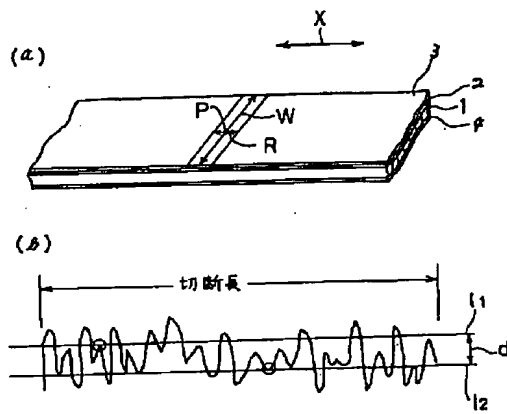
- 1 非磁性支持体
- 2 非磁性層
- 3 最上層磁性層
- 4 バックコート層
- 10 押し出しコータ
- 11 押し出しコータ
- 13 液溜り部
- 14 液溜り部
- 32 供給ロール
- 30 33 配向用磁石又は垂直配向用磁石
- 34 乾燥器
- 37 スーバカレンダ装置
- 38 カレンダロール
- 39 巻き取りロール

*

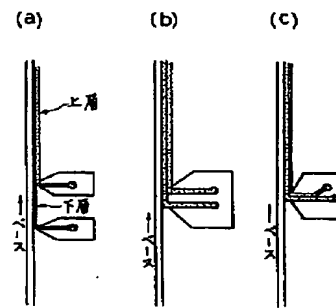
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 F 1/047

1/11

41/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所